

BREVET D'INVENTION

Classification internationale :

N° 1.211.098

C 03 c

Perfectionnement à la fabrication du verre.

SOCIÉTÉ ANONYME DES MANUFACTURES DES GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES
DE SAINT-GOBAIN, CHAUNY & CIREY résidant en France (Seine).Demandé le 3 octobre 1958, à 14^h 12^m, à Paris.

Délivré le 5 octobre 1959. — Publié le 14 mars 1960.

*(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7,
de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)*

La présente invention, à laquelle a collaboré M. André Tardieu, a pour objet un perfectionnement à la fabrication du verre, permettant d'accroître la vitesse de fusion dans les fours de verrerie et, par conséquent, la production de ces fours.

On sait que les verres industriels de type courant sont obtenus par la fusion d'un mélange de matières pulvérulentes comprenant essentiellement du sable, du calcaire et du carbonate de soude, éventuellement du sulfate de soude. Chacune de ces matières apporte séparément l'un des oxydes SiO_2 , CaO , Na_2O entrant dans la formation des silicates de chaux et de soude qui constituent le verre. Il y a départ de CO_2 et de SO_2 par décomposition des carbonates et du sulfate.

En général, on complète ce mélange par une certaine quantité de verre déjà élaboré, ayant sensiblement la même composition que le verre à obtenir, constitué en particulier par des déchets de la fabrication, qui sont ainsi récupérés. Cet appoint de verre déjà formé, dénommé « calcin », facilite la fusion du mélange.

Le perfectionnement faisant l'objet de l'invention consiste en ce que le mélange vitrifiable soumis à la fusion comprend une matière à base de silicate de chaux et de soude, qui a été préalablement formée et qui renferme moins de silice que le verre qu'on se propose d'obtenir, de façon à être nettement fluide à la température normale d'élaboration de ce verre. Le reste du mélange vitrifiable est, comme dans les fabrications usuelles, sous forme de sable, calcaire, et carbonate de soude ou sulfate de soude, mais dans des proportions différentes, contenant notamment plus de silice, de façon à obtenir finalement, par combinaison avec le silicate moins riche en silice ajouté conformément à l'invention, le verre de composition désirée. Du calcin de même composition que le verre à obtenir peut être ajouté au mélange vitrifiable, comme dans les procédés usuels.

La demanderesse a constaté que dans ces conditions, le temps nécessaire pour l'élaboration du verre est abrégé, toutes choses restant égales par ailleurs, c'est-à-dire que dans un four donné, à une température donnée, la fusion du mélange vitrifiable conforme à l'invention est plus rapide que celle du mélange classique donnant le même verre.

Grâce à sa teneur relativement forte en soude et en chaux, la matière préalablement formée, qui est ajoutée pour constituer l'un des éléments du mélange vitrifiable, devient fluide à température peu élevée et peut ainsi très tôt enrober les autres constituants voisins et réagir avec eux.

On constate en outre que la densité apparente du mélange vitrifiable réalisé conformément à l'invention est nettement plus élevée que celle des mélanges classiques. Il en résulte une transmission de chaleur meilleure qui est un facteur important de la diminution du temps de fusion.

Le silicate de chaux et de soude préformé introduit dans le mélange vitrifiable conformément à l'invention sera appelé dans ce qui suit un « concentré » puisqu'il ne contient plus le CO_2 ou éventuellement le SO_3 correspondant à la chaux et à la soude déjà combinées avec la silice.

Les pourcentages respectifs de silice, chaux et soude entrant dans la constitution du « concentré » peuvent varier dans une certaine mesure pourvu que sa fluidité soit suffisante aux températures d'élaboration du verre. Il est avantageux d'utiliser le composé :



qui sera dénommé ci-après « concentré 213 ».

On peut noter, à titre de comparaison que, avec ce mode de représentation, le verre ordinaire pourrait être désigné approximativement par $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - 6 \text{SiO}_2$, c'est-à-dire qu'il renferme environ quatre fois plus de silice par rapport à la soude que le concentré 213.

[1.211.098]

— 2 —

La composition centésimale en poids du concentré 213 correspond à :

SiO ₂	50
CaO.....	15,6
Na ₂ O.....	34,4
	<hr/> 100,0

Il est préparé facilement comme un verre normal, mais à température moins élevée, par la fusion d'un mélange de :

Sable supposé à 100 % SiO₂ : 50;
Calcaire supposé à 100 % CO₃Ca : 27,85;
Carbonate de soude CO₃Na : 58,8.

Après fusion, il est coulé dans l'eau où il se grenaille en petits fragments, essoré et séché.

L'exemple ci-après montre une application du concentré 213.

On a fondu en même temps dans le même four, dans deux creusets contigus :

A. Un verre silice-chaux-soude avec les matières premières classiques (verre à vitre);

B. Le même verre où toute la soude était apportée par le concentré 213.

	A	B
Concentré 213.....	néant	744
Sable.....	1 312	940
Carbonate de soude.....	426	néant
Sulfate de soude.....	11	néant
Calcaire.....	216	néant
Dolomie.....	256	256
Feldspath.....	37	37
Anhydrite.....	néant	10,5
Matières enfournées.....	2 258	1 987,5
Verre fondu obtenu.....	1 854	1 858
Rendement : (Verre fondu/matières enfournées)..... %	82,1	93,3

Il est bon de remarquer que le mélange B, si l'on en excepte le concentré 213, est à peu près infusible puisqu'il ne contient que sable, dolomie, feldspath et anhydrite. Toute la soude est apportée par le concentré 213. L'introduction de la soude sous cette forme, non seulement rétablit la teneur en soude désirée dans le verre et permet la fusion, mais en outre permet d'obtenir une fusion plus rapide, comme on va le voir ci-après :

Les enfournements ont débuté en même temps pour les deux mélanges.

La fin de fusion s'est produite au bout de 1 h 40 mn pour le mélange A et de 1 h 26 mn pour le mélange B, soit 14 minutes de moins pour celui-ci.

On a continué le chauffage 45 minutes après la fin de fusion de A. Puis on a effectué une braise de 35 minutes et coulé les deux verres successivement sur table. On a constaté à ce moment que le verre B était plus beau que le verre A. Ceci s'explique par le temps d'affinage plus long pour le mélange B. La fusion de celui-ci s'est en effet terminée 14 minutes plus tôt grâce à la meilleure conductibilité thermique du mélange qui occupait un volume plus faible, et grâce à la grande fluidité du concentré 213 qui a enrobé très tôt les autres constituants.

Le procédé de l'invention permet également d'abréger le temps de fusion des mélanges contenant du calcin, comme il va être montré ci-après, à titre d'exemple, pour un verre de fabrication classique pour le bâtiment (verre imprimé) ayant la composition théorique suivante :

SiO ₂	72,4
CaO.....	14,73
Na ₂ O.....	12,87
	<hr/> 100,0

On a préparé trois mélanges dosés pour obtenir le verre ci-dessus défini :

C : avec concentré 213 sans calcin;

D : avec calcin sans concentré 213;

E : avec concentré 213 et calcin.

Le concentré 213 et le calcin avaient été fondus sans sulfate, coulés dans l'eau pour les granuler, et tamisés de façon à présenter des grains d'une grosseur comprise entre 1 et 4 mm.

Dans chacun des mélanges vitrifiables on avait introduit 0,6 de SO₄Ca pour cent de verre fondu. Tous les mélanges contenaient donc la même quantité de sulfate suffisante pour assurer un bon affinage du verre, mais insuffisante pour provoquer des mousses susceptibles de gêner les comparaisons.

Les mélanges avaient été préparés pour obtenir 2 000 g de verre fondu. Le mélange D (mélange classique avec calcin) avait été fait en double afin de permettre de procéder à deux essais.

Dans un premier four contenant deux creusets de 1 litre, on a fondu C et D.

Dans un deuxième four identique, on a fondu, dans deux autres creusets, D et E.

Les mélanges étaient les suivants :

(Voir tableau page suivante)

On remarque que :

D (mélange classique) contient 752 g de calcin tandis que C (mélange conforme à l'invention) ne contient pas de calcin mais contient le même poids, 752 g de concentré 213.

E contient comme D (mélange classique) 752 g de calcin, mais en outre 467 g de concentré 213.

Dans un même four, on a fondu en deux creusets contigus C et D à une température de 1 480°.

	C	D	E
Concentré 213.....	752	néant	467
Sable.....	1 075	905	670
Calcaire.....	320	331	200
Carbonate de soude.....	néant	285	néant
SO ₃ Ca.....	12	12	12
Calcin.....	néant	752	752
	2 159	2 285	2 101
Verre fondu obtenu.....	2 000	2 000	2 000
Rendement.....	0,927	0,875	0,952
Densité apparente.....	1,530	1,450	1,497

La fin de fusion s'est produite au bout de 1 h 18 mn pour C (mélange avec concentré 213) et de 1 h 28 mn pour D (mélange classique avec un poids de calcin égal au poids de concentré 213 dans C, soit un retard de 10 minutes.

Dans une deuxième expérience, on a fondu dans le même four, en deux creusets contigus, D et E, à une température de 1 490°.

La fin de fusion a eu lieu au bout de 1 h 10 mn pour le mélange E avec concentré 213 et calcin et de 1 h 18 mn pour le mélange classique D contenant un poids de calcin égal au concentré 213 du mélange E, soit un retard de 8 minutes.

Les quatre creusets ont été coulés après 40 minutes de braise. Au moment de la coulée les verres avaient

sensiblement tous quatre le même aspect, avec un peu de gros point, sans point fin ni cendrée. Toutefois, le verre E (avec calcin et concentré 213) était moins chargé en gros point que le verre D (avec calcin sans concentré 213).

On a expérimenté des concentrés du type 213 présentant des variations de l'ordre de 10 % en poids pour chacun des constituants du concentré, notamment les concentrés suivants repérés I, II, III :

	213	I	II	III
SiO ₂	50	50	50	60
CaO.....	15,6	25,6	5,6	12,5
Na ₂ O.....	34,4	24,4	44,4	27,5
	100,0	100,0	100,0	100,0

Première série d'essais :

Dans une première série d'essais, on a comparé les temps de fusion du verre imprimé déjà cité :

SiO ₂	72,4
CaO.....	14,73
Na ₂ O.....	12,87
	100,0

préparé avec le mélange classique, puis à l'aide des quatre concentrés désignés ci-dessus.

	Mélange classique	Mélange avec concentré			
		213	I	II	III
Concentré.....	néant	301	420	232	374
Sable.....	584	430	371	465	355
Carbonate de soude.....	180	néant	néant	néant	néant
Calcaire.....	212	120	10,5	182	120
Matières enfournées.....	976	851	801,5	879	849
Verre fondu.....	800	800	800	800	800
Rendement (verre fondu/matières enfournées).... %	81,9	94	99,8	91,1	94,3
Densité apparente.....	1,380	1,600	1,640	1,536	1,573
Temps pour la fusion de 800 g de verre fondu.....	2 h 01 mn	1 h 08 mn	1 h 12 mn	1 h 14 mn	1 h 29 mn

Deuxième série d'essais :

Dans une autre série d'essais, on a comparé la vitesse de fusion d'un verre à vitre à partir de la composition classique et du même verre préparé à l'aide du concentré 213. Le verre avait pour composition théorique :

SiO ₂	72,85
Na ₂ O.....	14,25
CaO.....	8,65
MgO.....	3,15
Al ₂ O ₃	1,10
	100,0

(Voir tableau page suivante)

Troisième série d'essais :

On a comparé la vitesse de fusion d'un verre imprimé de la composition indiquée ci-dessus :

SiO ₂	72,4
CaO.....	14,73
Na ₂ O.....	12,87
	100,0

préparé avec le mélange classique comportant du calcin, puis à l'aide du concentré I ci-dessus sans calcin.

	Mélange classique	Mélange avec concentré 213
Concentré	néant	327
Sable	532	368,5
Carbonate de soude	192	néant
Calcaire	121,5	30,5
Talc	76,7	76,7
Feldspath	16,5	16,5
Matières enfournées	938,7	819,2
Verre fondu	800	800
Rendement : (verre fondu / matières enfournées) ... %	85,3	97,8
Densité apparente	1,412	1,522
Temps pour la fusion de 800 g de verre fondu	1 h 22 mn	1 h 03 mn

Concentré I :

SiO ₂	50
CaO	25,6
Na ₂ O	24,4

	Mélange classique	Mélange avec concentré I
Concentré I	néant	752
Sable	905	1 072
Soude	285	126,5
Calcaire	331	173,5
SO ₃ Ca	12	12
Calcin	752	néant
Matières enfournées	2 285	2 136,0
Verre fondu	2 000	2 000
Rendement	0,875	0,936
Densité apparente	1,463	1,578
Temps pour la fusion de 2 000 g de verre fondu	1 h 38 mn	1 h 29 mn

On voit que d'une manière générale l'emploi d'un concentré conformément à l'invention, diminue le temps de fusion et par conséquent permet d'accroître la production des fours de verrerie.

En outre, il est possible de préparer un concentré conforme à l'invention, qui soit commun à un grand nombre de fabrications verrières diverses, non seulement pour le verre imprimé ou le verre à vitre comme il a été indiqué dans les exemples qui précèdent, mais aussi pour un grand nombre d'autres

verres silico-sodo-calciques utilisés pour la fabrication de la glace, des bouteilles, des tubes, des fibres de verre, etc.

Il en résulte que, au lieu d'avoir à transporter séparément jusqu'aux différentes usines, le sable, le calcaire et le carbonate de soude, ces deux derniers grevés de leurs CO₂, on peut, grâce à l'invention, transporter un silicate intermédiaire moins lourd qui peut être obtenu économiquement si son point de fabrication a été choisi à proximité des carrières de sable et de calcaire, et d'une soudière.

Tous les fours alimentés avec ce silicate intermédiaire concentré bénéficient soit d'une production plus grande pour une même durée de vie, soit, à production égale, d'une durée de vie plus longue, ce qui, de toute façon, en assure un meilleur amortissement.

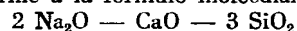
Dans ce qui précède, on a envisagé, pour faciliter l'exposé de l'invention, des concentrés constitués exclusivement par les trois oxydes SiO₂, CaO, Na₂O. Il doit être entendu qu'on ne sort pas de l'invention en introduisant dans ces concentrés d'autres composés jouant le rôle de fluidifiants, tels que Li₂O, ou d'autres composés, tels que par exemple Al₂O₃, B₂O₃, MgO, BaO, K₂O, etc., entrant dans la composition du verre que l'on désire fabriquer.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1^o Un perfectionnement à la fabrication du verre, consistant en ce que l'on soumet à la fusion un mélange vitrifiable qui comprend une matière à base de silicate de chaux et de soude qui a été préalablement formé et qui renferme moins de silice que le verre qu'on se propose d'obtenir, de façon à être nettement fluide à la température normale d'élaboration de ce verre ;

2^o Un procédé de fabrication du verre selon 1^o dans lequel le silicate de chaux et de soude préalablement formé a la formule moléculaire :



les variations par rapport à cette formule-type pouvant être de 10 % en poids pour chacun des constituants.

SOCIÉTÉ ANONYME DES MANUFACTURES
DES GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES
DE SAINT-GOBAIN, CHAUNY & CIREY

Par procuration :
ARMENGAUD aîné